

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010742759

WPI Acc No: 1996-239714/199624

XRAM Acc No: C96-076558

Solid polymer electrolyte membrane - comprises a proton conducting polymer stable at high temps. and is used in electrolytic cells and acid fuel cells

Patent Assignee: UNIV CASE WESTERN RESERVE (UYCA-N)

Inventor: LITT M H; SAVINELL R F

Number of Countries: 063 Number of Patents: 006

Basic Patent:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9613872	A1	19960509	WO 95US14062	A	19951031	199624 B

Priority Applications (No Type Date): US 94332869 A 19941101

Cited Patents: US 4309372; US 4664761

Designated States (National): AM; AU; BB; BG; BR; BY; CA; CN; CZ; EE; FI; GE; HU; JP; KG; KP; KR; KZ; LK; LR; LT; LV; MD; MG; MN; MX; NO; NZ; PL; RO; RU; SI; SK; TJ; TT; UA; UZ; VN

Designated States (Regional): AT; BE; CH; DE; DK; ES; FR; GB; GR; IE; IT; KE; LS; LU; MC; MW; NL; OA; PT; SD; SE; SZ; UG; LI

Abstract (Basic): WO 9613872 A

A solid polymer electrolyte membrane comprises a proton conducting polymer stable at temps. in excess of 100 deg. C.

Also claimed are: (1) a high temp. proton conducting polymer consisting of a basic polymer complexed with a strong acid capable of conducting protons at temps. in excess of 100 deg. C; (2) a hydrogen or direct methanol fuel cell made up of an anode, a cathode, and an acid doped basic polymer electrolyte membrane; (3) an acid fuel cell contg. a solid polymer electrolyte membrane; (4) an electrolyte cell contg. a solid polymer electrolyte membrane; and (5) a method for forming a proton conducting polymer by doping a basic polymer with a strong acid at a dopant level of at least 200 mol.%.

USE - The membrane is used in electrolytic cells and acid fuel cells.

ADVANTAGE - Solid polymer electrolyte does not suffer from known problems associated with catalyst stability and activity, as the electrolyte is stable and retains reasonable ionic conductivity at up to at least 200 deg. C. When used in direct methanol fuel cells, high methanol permeability is not exhibited, so that loss in efficiency due to methanol crossover is obviated.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-503262

(43) 公表日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	F I	P
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	
		73/00	
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z
C 2 5 B 13/08	3 0 1	C 2 5 B 13/08	3 0 1
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平8-514813
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)10月31日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月1日
(86) 国際出願番号 PCT/US95/14062
(87) 国際公開番号 WO 96/133872
(87) 国際公開日 平成8年(1996)5月9日
(31) 優先権主張番号 08/332, 869
(32) 優先日 1994年11月1日
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ケース ウェスタン リザーブ ユニバー
シティ
アメリカ合衆国、44106、オハイオ州、ク
リーブランド、アデルバート ロード
2040
(72) 発明者 サビネル、ロバート エフ.
アメリカ合衆国、44139、オハイオ州、ソ
ロン、ブランブル レーン 34504
(72) 発明者 リット、モートン エイチ.
アメリカ合衆国、44118、オハイオ州、ユ
ニバーシティ ハイツイ、チャーニー ロー
ド 2575
(74) 代理人 弁理士 川北 武長
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性ポリマー

(57) 【要約】

本発明は、100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜に関し、このポリマーは、強酸とともに複合体を形成する塩基性ポリマー、または酸ポリマーである。また発明は、電解質電池および酸燃料電池におけるそのような膜の使用に関する。特に本発明は、好適なポリマー電解質膜としてのポリベンズイミダゾールの使用に関するものである。

11. 100℃を越える温度でプロトンを伝導可能な、強酸と複合体を構成する塩基性ポリマーを含有する高温型プロトン伝導性ポリマー。

12. 前記塩基性ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

13. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

14. 前記塩基性ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

15. 前記塩基性ポリマーがポリペンズイミダゾールである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

16. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

17. 水素または直接メタノール型燃料電池であって、

(a) アノードと、

(b) カソードと、

(c) 100℃を越える温度でプロトンを伝導する、酸によってドーブした塩基性ポリマー電解質膜を備えた燃料電池。

18. 前記ポリマー電解質膜は低い燃料透過性を示すものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

19. 前記の酸によってドーブした塩基性ポリマー電解質が、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリ

28. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドーブしたポリペンズイミダゾールを含む、請求項24に記載の酸燃料電池。

29. 酸によってドーブした塩基性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜を含む電解質電池。

30. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項29に記載の電解質電池。

31. 前記塩基性ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項29に記載の電解質電池。

32. 前記塩基性ポリマーがポリペンズイミダゾールである、請求項29に記載の電解質電池。

I

33. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドーブしたポリペンズイミダゾールを含む、請求項29に記載の電解質電池。

34. 少なくとも200mol%のドーパントレベルで強酸を塩基性ポリマーにドーピングすることを含む、100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを製造する方法。

35. 前記塩基性ポリマーが芳香族である、請求項34に記載の方法。

36. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルピリジンおよびポリビニルイミダゾールから成る群から選択されるも

のである、請求項34に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

プロトン伝導性ポリマー

発明の分野

本発明は高温で動作させる燃料電池に有用な固体ポリマー電解質に関する。さらに詳細には、本発明は液体燃料で動作する燃料電池に使用する場合に、少なくとも200℃までの温度においてプロトンを導通する能力を持ったポリマー電解質膜の使用に関する。

発明の背景

過去10年間、ナフィオン〔Nafion〕のようなパーフルオロスルホン酸ポリマー電解質の開発と特性解明に相当な努力が注がれてきた。こうした努力によりポリマー電解質膜（PEM）は燃料電池や水の電気分解装置のような電気化学的装置の使用において、従来の電解質に比べて多くの利点を提供するものであることが明らかとなった。ただし不都合なことに、これらの電解質はイオン伝導性を保つためには水和物の形を保たねばならないため、それらの最高作動温度が常圧で100℃に制限される。

したがってこれら公知のPEM材料の欠点は、100℃を超える温度において高い伝導度を有するポリマー電解質が有用とされるシステムにおいて特に問題となる。そのような用途の1つは有機燃料（メタン、メタノールなど）から改質して取り出される水素を利用する H_2/O_2 燃料電池であり、これは電極触媒を被毒するある量のCOを発生するものである。もう1つの用途は、直接式メタノール燃料電池である。現在の直接式メタノール—空気燃料電池の構成は、メタノールアノードに対して十分に活性で、かつ酸素カソードに対してそれよりは活性の低い触媒がないために甚だしく制限されたものとなっている。これは運転温度約100℃またはそれ以下で運転されている燃料から発生する一酸化炭素によって触媒が被毒されることに直接起因するものである。

公知のPEMメタノール—空気燃料電池の別の欠点は、メタノールが膜を通過してアノードからカソードへ大量にクロスオーバーすることに起因して、燃料と酸素の化学反応による効率の低下とこの結果生じるカソードの減極が起こり、燃料電池の性能が低くなることである。

本発明は100℃を超える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含む固体ポリマー電解質膜に関し、当該ポリマーは強酸で複合化された塩基性ポリマーであるか、または酸性ポリマーである。本発明はさらにそのような膜を電解電池および酸燃料電池で使用するにも関わる。特に、本発明はポリペンズイミダゾールを好適なポリマー電解質膜として使用することに関する。

図面の簡単な説明

図1はリン酸をドーブしたPBIの伝導性を温度および水の分圧の関数として示したグラフである。

図2はドーブしていないPBI膜の熱重量分析走査図である。

図3は20mol%の硫酸をドーブしたPBI膜の熱重量分析走査図である。

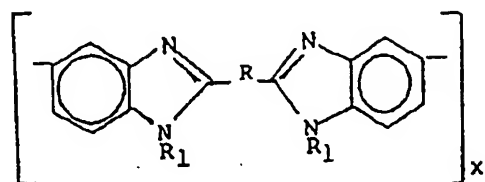
図4はリン酸をドーブしたPBI膜の動機械的分光を示すグラフである。図5a-5cはPBI燃料電池の分極および電力密度曲線を示すグラフであり、図5aは電池電圧を電流の関数として示し、図5bはカソードおよびアノード電位をそれぞれ示し、図5cは電池の電力を電流密度の関数として示したものである。

図6はメタノール：水燃料と酸化体として酸素を使用して運転されるPBI燃料電池の分極曲線を示したグラフであり、PtアノードとPt/Ruアノードの比較を示している。

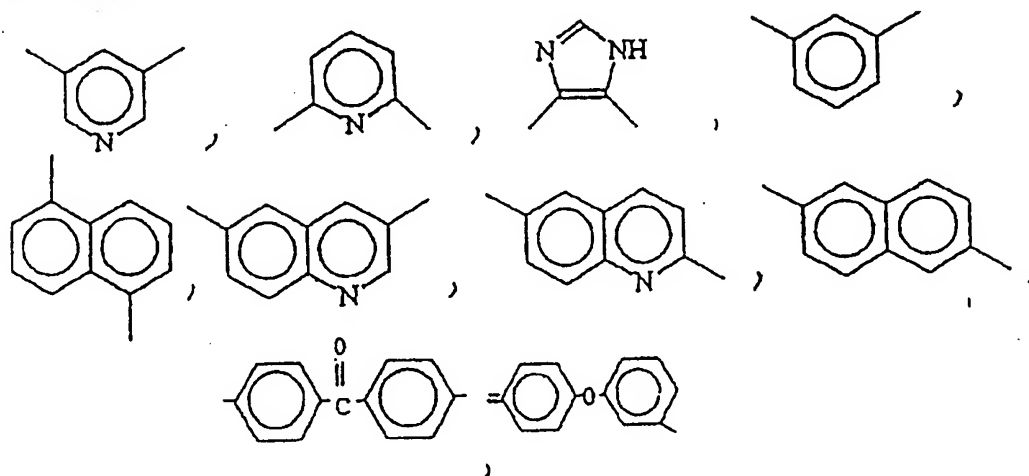
発明の詳細な説明

本発明は触媒の安定性および伝導性に関する既知の問題を克服するために、少なくとも200℃までの温度において安定であり、かつ十分なイオン伝導性を保つ新規な固体ポリマー電解質に関する。具体的には、本発明は安定な酸とともに複合体を形成することができる塩基を含むポリマー類、または酸性基を含むポリマー類に関し、それらがメタノール-空気燃料電池の固体ポリマー電解質膜として好適に使用できる膜を形成するのに使用できるものに関する。そのようなポリマーの例としては、下記に限定されるものではないが、ポリペンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾ

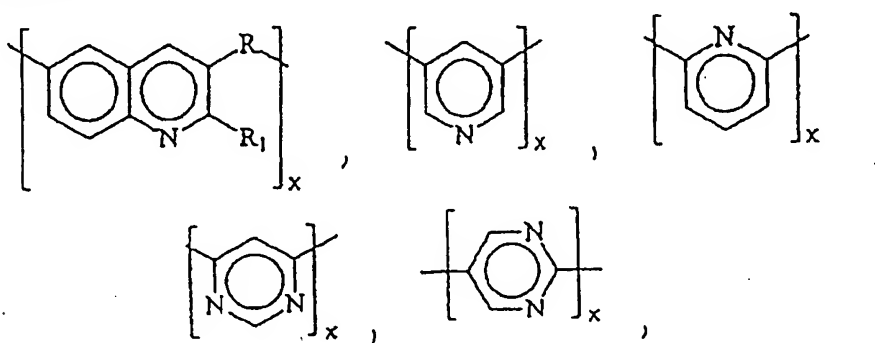
これらのポリマー類は下記のように種々の官能基を含むものであるが、ポリペン
ズイミダゾールポリマーを例にとると：



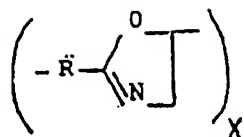
ここでRは：



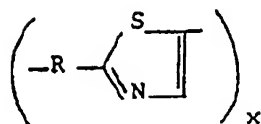
、アルカン鎖、フルオロアルカン鎖などの結合鎖である。その他の塩基性ポリマー類の例を以下に示す：



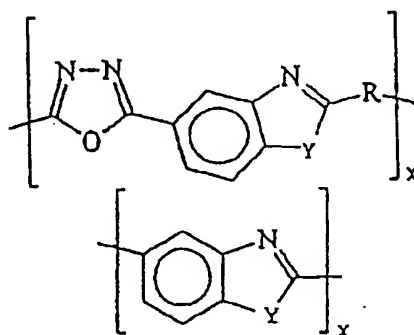
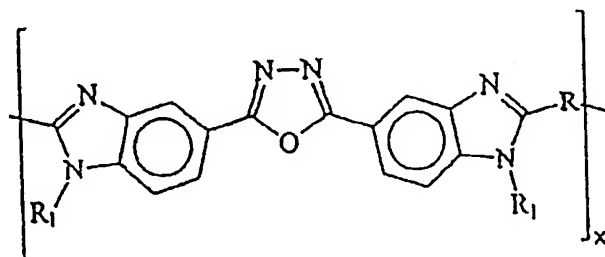
下記のポリマー類は200℃で長期に使用した場合には上記のものよりやや安定性に欠けるが、100℃以上程度の低い温度では十分に機能するものである：



チアゾール類：



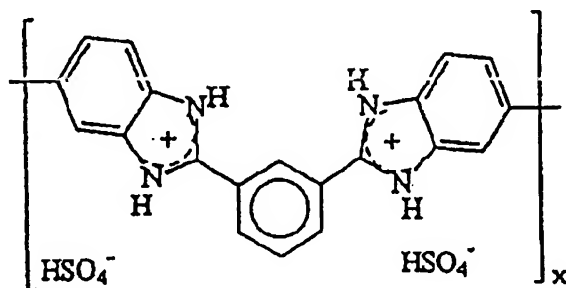
ポリ（オキサジアゾール類）およびチアジアゾール類があり、これら2つは主たる塩基として、かつベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾールおよびベンゾチアゾールポリマー類の結合基の働きをする。



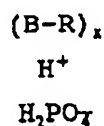
上記した結合は全ての可能な位置で使うことができ、当業者に知られているように、使用可能な何れかの基を利用して共重合体を形成することができる。

前記の中ではキノキサリン類が最も望ましくないものであるが、これは上記したポリマー類の中では最も塩基性が低いからである。ただしこれもドーピングすればPEMとして十分に機能するものである。本発明で使用する、希釈酸で溶解性を示すこれらのポリマー類は、フリーラジカル架橋結合を含む多くの公知の架橋結合技法のいずれかによって膜中に架橋結合を作ることによりさらに安定なものと

が、酸アニオンがプロトン化したポリベンズイミダゾールに結合したポリマーとするために硫酸またはリン酸のような強酸をドーピングする。プロトンは下記に示すようにベンズイミダゾール環の中で塩基性窒素原子によりイオン化されている：



一般に、塩基Bを含むポリマー類はリン酸のような強酸によりプロトン化され固体ポリマー電解質となる。



PBIは前述のように優れた酸化および熱的安定性を有することが知られており、ドーピングする酸との反応によってさらに安定化される。硫酸を使用する場合、200℃を超える温度での反応でベンゼン環がスルホネート化され、SO₃H基が付いた形となる。ポリマー化合物の塩基部位の間を動きまわるプロトン、および／または吸収された遊離酸がイオン伝導性を高める。さらにこれらの膜のバリエーション特性は、その材料が単一相形態であることから、非極性フルオロカーボン／極性イオン性膜の二相からなるものと比較して高い。“単一相形態”とは、極性相と非極性相で構成される二相系との対比で、単一物質の微視的連続マトリックスを意味する。

メタノールなど適当な燃料を使用した燃料電池においては、このPBIポリマー電解質膜はプロトンを燃料電極から酸素カソードへ導く。改質された水素のような燃料中に存在する一酸化炭素は、燃料電池に一般的に使用されているプラチナ触媒を被毒する。メタノールのような液体燃料では、燃料の酸化プロセスの中間体として一酸化炭素が生成されることから被毒作用が一層強くなる。しかしながら、200℃に近い高温になると電池の作動により一酸化炭素が酸化されて二

蒸留水中に置くか、またはリン酸にて平衡状態とした。

導電率の測定

4点プローブの装置にて導電率の測定を行った。この装置では、2個の白金箔電極を3 cm (L) × 0.5 cm (W) のポリマーサンプルの端部に固定した。これらの電極はサンプルに電流を流すのに使用した。印加電流の大きさと周波数はPAR173型ポテンシオスタット／ガルバノスタットおよびWave tek 186型信号発生器を使用して制御した。1 cm離れた2本の白金線（直径：0.5 mm）を使用して、サンプルの中央における電圧低下を測定した。電圧測定は、3以上の電流レベルで行い、電圧－電流挙動が抵抗性であることを確認した。電流は2つの異なる周波数100および1000 Hzで印加した。周波数依存性は観察されなかった。装置全体を密閉したステンレス鋼製の容器内に入れた。この容器をオープン内に置くとともに、ガスマニホールドシステムに接続し、サンプルに接触するガス相の温度、圧力および組成を制御できるようにした。セルを部分的に排気した後、隔膜を介して十分な水を注入し、必要とする水分圧を生じさせ、これにより、100℃を越える温度での水の分圧を関数とした測定を行った。

各膜について170℃、400 torrの水の分圧で行った導電率テストの結果を表1に示す。100 mA/cm²で燃料電池を動作させた場合の導電率と電

圧低下が示されている。PBIのサンプルは約250 mol %のH₂SO₄、即ち、各ポリマー繰り返し単位に対して約2.5分子のH₂SO₄を含んでいた。

表 2
酸素透過性

膜／電解質	温 度 (°C)	電流密度 (mA/cm ²)
PBI/H ₂ SO ₄	60	0.08
ナフィオン117/H ₂ O	80	0.6~0.8
ナフィオン117/H ₃ PO ₄	123	0.35~0.45
ナフィオン117/H ₃ PO ₄	150	0.25~0.67

リン酸で平衡化したナフィオンの100℃を越える温度での酸素透過性は、水で平衡化したナフィオンの80℃での酸素透過性と似通っている。これらの透過性は、リン酸中での酸素の透過性よりも勝っている。したがって、ナフィオンの存在によってカソードの性能が向上する。これは酸素が触媒部位をより簡単に横切ることができるためである。酸素は溶解度が低いため、酸素のクロスオーバー損失は心配ない。良好なバリア特性を示すものと予想されたポリペンズイミダゾール材料の酸素透過性が一番低かった。しかし、燃料電池のアプリケーションではこれらの透過性でも適切である。

酸をドーブしたPBI中での他のガスの透過性を表3に示す。PBIについてメタノールクロスオーバー率は5~11mA/cm²のオーダーである。このクロスオーバーの量は下記の電池に比べて低い。すなわち、S. カトー (Kato) ら、J. Membrane Science, 72 (1992年) におけるプリバイパレーションのデータに基づく250mA/cm²の測定によって示されて

いる、ナフィオン117を有する液体供給直接メタノール燃料電池の80℃における値は100~250mA/cm²であり、S. ナラヤナン (Narayanan) ら、Electrochemical Societyの増補アブストラクト、Vol. 93-2, p. 126、Pennington, NJ (1993年) での液

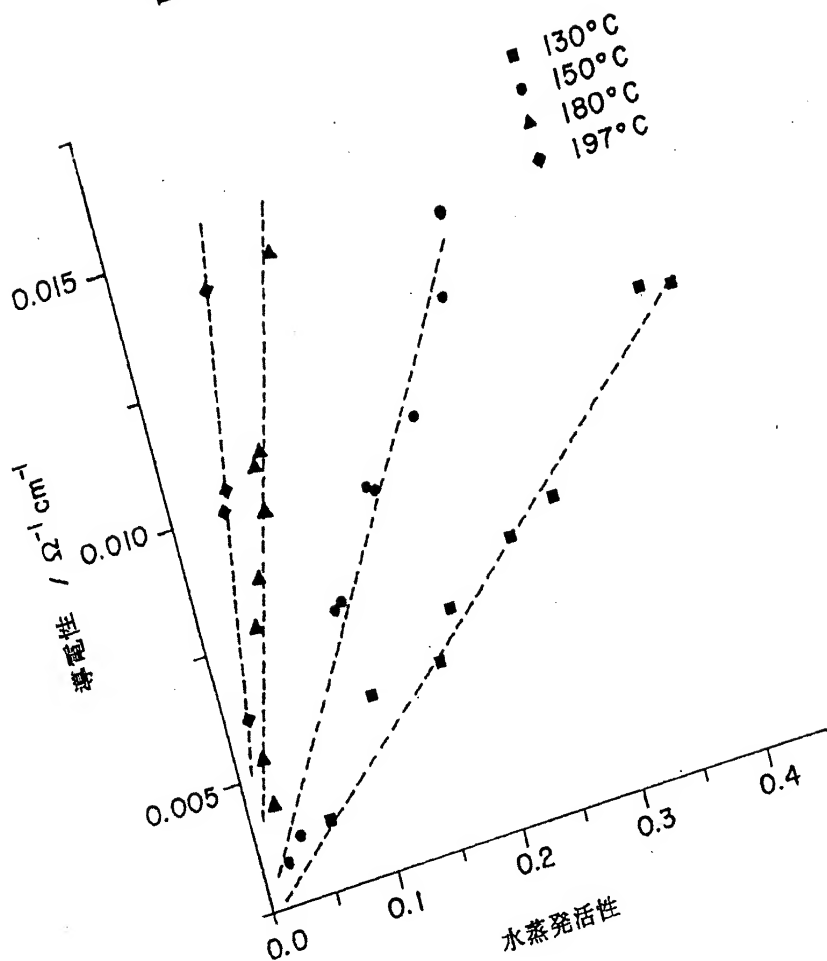
0 mol %の硫酸でドーブしたPBIのTGAを図3に示す。分析結果は、100℃で水分を消失し、重量の減少は330℃および415℃から2回さらに生じたことを示している。330℃の最初の減少は、酸とPBIが反応してスルホン酸基を発生したためであり、2回目の減少は恐らくポリマーからSO₂またはSO₃が消失したためである。熱劣化に起因する重量の減少は600℃に移動しており、これは吸収した酸との反応により膜の熱安定性が改善されたことを示す。

図4は、320 mol %のリン酸でドーブしたPBI膜（この膜は約50重量%リン酸である）の動機械的分光を示す。加熱前の室温でのモジュラスは、ガラス質ポリマーとしては普通である。最初の加熱において、モジュラスが低下し、約 2×10^9 パスカルの高原部に達する。160℃～200℃の間にモジュラスが約 8×10^8 パスカルに落ちて高原部に達した。2回目の加熱により、最初は高かったモジュラス（ 1×10^{10} パスカル）が150℃で低下し始め、 1×10^9 パスカルの高原部に達した。燃料電池として使用される場合、PEMのモジュラスは 3×10^9 になるであろう。この値は、150℃においてナフィロンに比べ約 10^4 倍高い値である。膜が堅いので、燃料電池内に設置した時の変形を伴うことなく膜を薄くできる。膜が薄くなることにより電気抵抗が低くなり、効率が向上する。

図5は、水素と酸素により150℃で動作するPBI燃料電池の分極と電力密度曲線を示す。膜は470 mol %のH₃PO₄をドーブした0.075 mmのPBI膜であった。ガスを非常に低いレベル（20℃ O₂, 48℃ H₂）で湿らせた。白金を炭素上に支持した電極（0.5 mg Pt/cm²）を有する1平方センチのマイクロ燃料電池内で行った。図5には電池電圧が電流の関数として示されている。IRフリー曲線は、膜の抵抗損を差し引いたデータを表す。この曲線は、電極の効率を示す（高い電圧値では効率がより高くなる）。燃料電池のパワーは電圧と電流との積であり、これを図5Cに示す。この曲線は、約700 mA/cm²において電力が約0.25 W/cm²の最大値に達することを示している。動作温度および実質的にガスの加湿を行っていないことを考慮すると、この電力レベルはPEM燃料電池としては非常に高い。図5Bの極性はカソ

【図1】

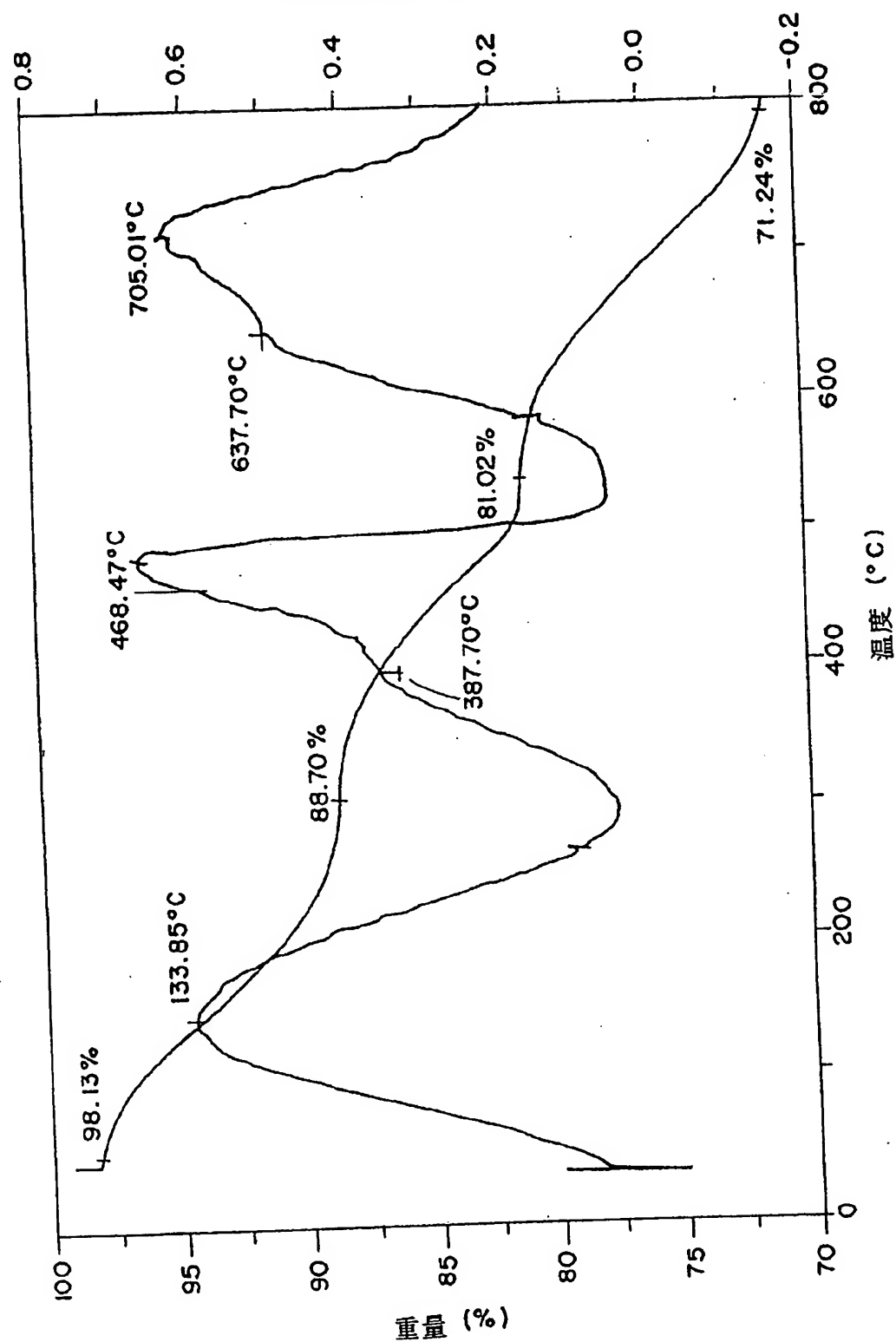
図 1



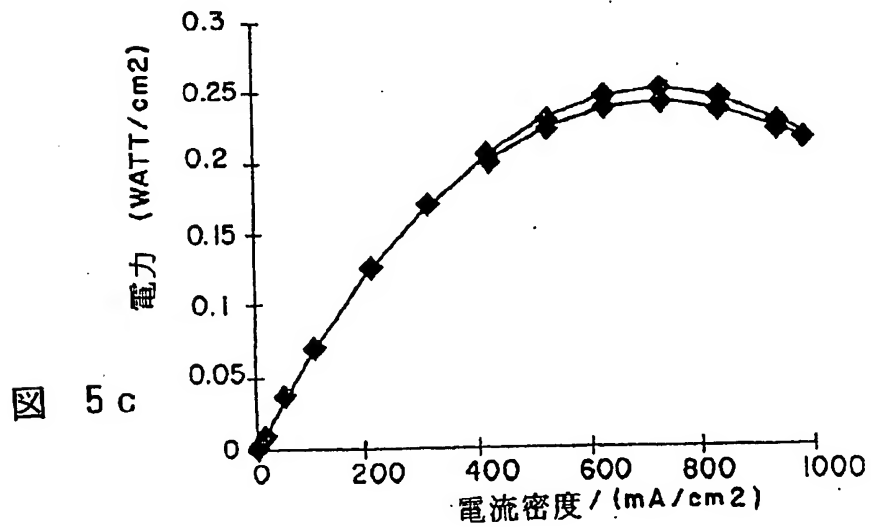
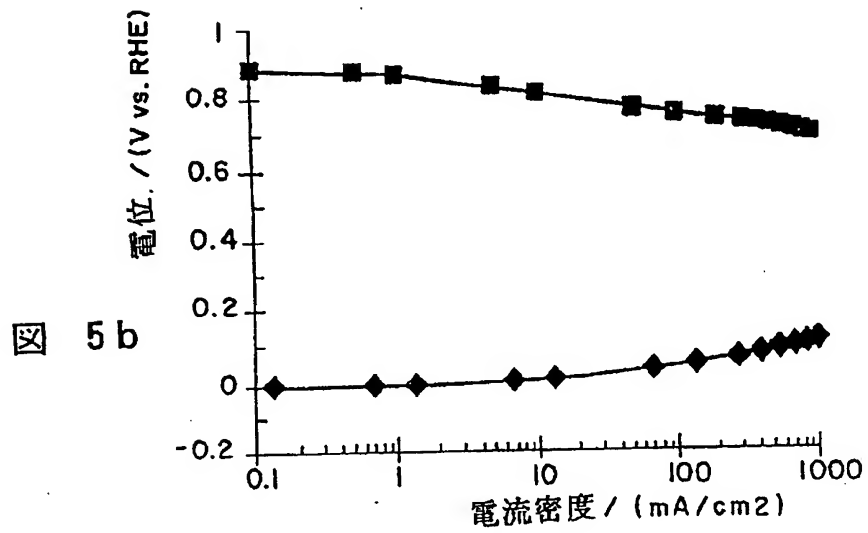
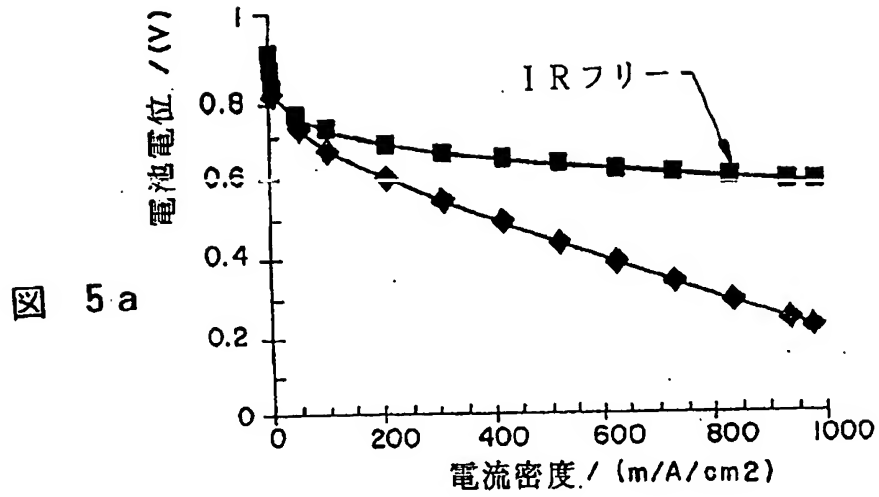
【图 3】

图 3

重量微分值 (%/min)



【図5】



【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年5月7日

【補正内容】

請求の範囲

1. 100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含有し、前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドーピングしたポリマーである固体ポリマー電解質膜。

2. 前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドーピングしたポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

3. 前記塩基性ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

4. 前記ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

5. 前記ポリマーがポリペンズイミダゾールである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

6. 前記ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

7. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

8. 前記プロトン伝導性ポリマーが、酸ポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

9. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマー、リン酸ポリマーおよびボロン酸

に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

19. 前記の酸によってドーブしたポリマー電解質が、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるポリマーから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

20. 前記ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

21. 前記の酸によってドーブしたポリマー電解質がポリペンズイミダゾールから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

22. 前記酸が強酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

23. 前記酸が、硫酸またはリン酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

24. 酸によってドーブしたポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜を含む酸燃料電池。

25. 前記ポリマーが、ポリペンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ（テトラザピレン）、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

26. 前記ポリマーが、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ（ピリジン）、およびポリペンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/14062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : Please See Extra Sheet.

US CL : Please See Extra Sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : Please See Extra Sheet.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
NONEElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
NONE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4,664,761 (ZUPANCIC ET AL.) 12 May 1987, abstract; and col. 2, lines 15-35.	1-4, 6-14, 16-20, 22-26, 29-31, and 34-40
Y		1-4, 6-14, 16-20, 22-26, 29-31, and 34-40
Y	US, A, 4,309,372 (SHEIBLEY) 05 January 1982, abstract; col. 2, lines 15-23; and col. 5, lines 11-16.	3-6, 12-15, 19-21, 24-28, 30-33, and 36-38

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 JANUARY 1996

Date of mailing of the international search report

27 FEB 1996

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer
KATHRYN GORGOS

Telephone No. (703) 308-3328

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT,